Ueber die

Einwirkung von Eisenchlorid

auf

Metalljodide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Karl Gaab
aus Tübingen.

Tübingen.
Druck von H. Laupp jr.
1894.

Ueber die

Einwirkung von Eisenchlorid

auf

Metalljodide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Karl Gaab
aus Tübingen.

Tübingen.
Druck von H. Laupp jr.
1894.

Von der Fakultät angenommen am 21. November 1894.

Seinem

verehrten Lehrer

Herrn Apotheker Hofrat W. Mayer
in Tübingen

aus Dankbarkeit und Hochachtung

gewidmet

vom Verfasser

Die vorliegende Arbeit wurde im Tübinger Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. *K. Seubert* ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. *Lothar von Meyer* und Herrn Professor Dr. *K. Seubert* meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für das mir während meiner Studienzeit in so reichem Maase bewiesene Wohlwollen. Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich Herrn Professor Dr. *Seubert* gegenüber verpflichtet für die gütige Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0071

Einleitung.

Vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der von K. Seubert und A. Dorrer[1]) ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Kaliumjodid und Jodwasserstoff.

Von Herrn Professor Seubert wurde mir die Aufgabe gestellt, die Einwirkung des Eisenchlorids auf andere Jodide als die obengenannten zu untersuchen, um so den Einfluss der Natur der an das Jod gebundenen Metalle auf den Verlauf der Reaktion kennen zu lernen. Natürlich konnten hiebei nur diejenigen Jodide in Betracht kommen, welche eine genügende Wasserlöslichkeit und Beständigkeit besitzen und bei denen keine störenden Nebenreaktionen zu befürchten waren. Unter diesen waren wieder die häufiger vorkommenden von besonderem Interesse.

Demgemäss gelangten zur Untersuchung:

1) Aus der Gruppe der Alkalien:
   die Jodide des Lithiums, Ammoniums, Natriums und Kaliums.
2) Aus der Gruppe der Erdalkalien:
   die Jodide des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Baryums.
3) Aus der Gruppe des Zinks:
   die Jodide des Zinks und Kadmiums.
4) Ferner noch die Jodide des Mangans und Eisens, sowie des Aluminiums.

---

1) Zeitschrift für anorgan. Chemie **5**, 337 u. 411, und A. Dorrer, Inaug.-Dissert. Tübingen 1893.

Ueber die Einwirkung von Ferrichlorid auf Metalljodide.

Entsprechend den Gleichungen:

$$\text{a)}\quad FeCl_3 + \dot{M}J = FeCl_2 + \dot{M}Cl + J;$$

$$\text{b)}\quad FeCl_3 + \frac{\ddot{M}J_2}{2} = FeCl_2 + \frac{\ddot{M}Cl_2}{2} + J;$$

$$\text{c)}\quad FeCl_3 + \frac{\dddot{M}J_3}{3} = FeCl_2 + \frac{\dddot{M}Cl_3}{3} + J;$$

worin $\dot{M}$, $\ddot{M}$, $\dddot{M}$ je ein Atom eines ein-, zwei- und dreiwertigen Metalles bezeichnet, wurden $^1/_5$ und $^1/_{10}$ normale Lösungen bereitet, die also je $^1/_5$ resp. $^1/_{10}$ Aequivalent des betreffenden Jodids in Grammen im Liter enthielten.

$^1/_{10}$ und $^1/_5$ Normal-Eisenchloridlösung.

Das von Kahlbaum in Berlin bezogene sublimierte, wasserfreie Eisenchlorid war frei von Oxydulsalz und enthielt kein freies ungebundenes Chlor.

$^1/_{10}$ Normal-Eisenchloridlösung soll enthalten 16,199 g Eisenchlorid im Liter oder 0,16199 g im ccm. Gelöst wurden je 17 g Eisenchlorid zum Liter. Der Eisengehalt dieser Lösung wurde durch Gewichtsanalyse festgestellt, ebenso der Chlorgehalt. Dabei wurden folgende Zahlen erhalten: Ein Liter der Eisenlösung enthielt 5,644 g Eisen statt 5,588 g und 10,522 g Chlor statt 10,611 g. Die erhaltene Menge Chlor entsprach somit nicht ganz dem Verhältnis Fe : 3Cl. Da das Präparat somit etwas Oxychlorid enthielt, wurde das fehlende Chlor in Form von Salzsäure zugegeben. Durch Zusatz von 4,48 ccm Wasser und 5,52 ccm Normal-Salzsäure wurde nun eine Lösung erhalten, die bei weiterer Untersuchung auf gewichtsanalytischem Wege sowohl, wie auch auf massanalytischem als $^1/_{10}$ normal befunden wurde. Es wurden nämlich erhalten durch Fällung aus 20 ccm der Eisenlösung:

0,1596 g Fe_2O_3 entsprechend	0,11176 g	Eisen
theoretisch erforderlich	0,11176 „	„
Differenz:	0,00000 „	„
u. 0,8579 g AgCl entsprechend	0,21215 g	Chlor
theoretisch erforderlich	0,21222 „	„
Differenz:	0,00007 „	„

Die titrimetrische Bestimmung geschah in der Weise, dass 10 ccm der Eisenlösung mit 20 ccm verdünnter Salzsäure und 30 ccm Wasser versetzt und 2 g Kaliumjodid zugegeben wurden. Nach einstündigem Stehen wurde das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung titriert. Der Verbrauch betrug 10,00 ccm. Die Eisenchloridlösung war somit $^1/_{10}$ normal.

Bemerkt sei an dieser Stelle, dass die verwendete Eisenlösung von Zeit zu Zeit in dieser Weise auf ihren Gehalt nachgeprüft wurde.

Eine später erforderliche $^1/_5$ Normal-Eisenchloridlösung wurde in ganz analoger Weise hergestellt und untersucht. Sie enthielt 32,398 g Eisenchlorid im Liter.

$^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung.

Diese wurde durch Auflösen von 24,762 g reinem umkrystallisiertem Natriumthiosulfat zum Liter bereitet und ihr Gehalt mittelst reinem Jod kontrolliert. — Die Lösung wurde von Zeit zu Zeit auf ihren richtigen Gehalt nachgeprüft und nur in kleinen Mengen vorrätig gehalten.

$^1/_{100}$ Normal-Jodlösung

wurde auf die Thiosulfatlösung eingestellt, so dass 100 ccm der Jodlösung 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung verbrauchten. Sie enthielt demnach 1,2654 g Jod im Liter.

Stärkelösung.

2 g Weizenstärke, mit 100 ccm Wasser angerieben, wurden in 900 ccm kochendes Wasser unter Umrühren eingetragen und einige Minuten gekocht. — Die filtrierte Lösung wurde nur in klarem Zustande verwendet und öfters frisch bereitet.

Die $^1/_5$ und $^1/_{10}$ normalen Lösungen der Jodide.

Die betreffenden Jodide wurden teils von mir selbst bereitet, teils von Kahlbaum (Berlin) und Merck (Darmstadt) bezogen.

Die Darstellung der Lösungen geschah in der Weise, dass etwas mehr als die theoretisch erforderliche Menge des Jodids zum Liter gelöst wurde. Der Gehalt der Lösung an Jodid wurde alsdann durch Fällen mit Silbernitrat und Wägen des erhaltenen Jodsilbers gewichtsanalytisch bestimmt und entsprechend verdünnt. Zur Kontrolle der gewichtsanalytischen Bestimmungen und zum Ersatz derselben bei den von Zeit zu Zeit ausgeführten Nachprüfungen gelangte auch das massanalytische Verfahren von Volhard mittelst Rhodanammonium und Silbernitrat zur Anwendung.

Die Ausführung der Versuche

geschah wie bei den Arbeiten von Seubert und Dorrer (Zeitschrift für anorgan. Chemie 5, 339). Die in Wechselwirkung zu setzenden Massen wurden in der Weise zusammengebracht, dass zuerst die Lösung des in grösserer Menge zur Einwirkung gelangenden Stoffes abgemessen, dann das erforderliche Wasser zugefügt und nun unter Umschwenken die Lösung des zweiten Salzes zugegeben wurde.

Was die Ausführung der Titrierungen betrifft, so konnte ein direktes Titrieren mit Natriumthiosulfat stattfinden:

1) Wenn die Massen in gleichen Mengen aufeinander wirkten;

2) wenn ein Ueberschuss an Metalljodid auf Eisenchlorid einwirkte; nicht aber bei einem Ueberschuss von Ferrichlorid auf Metalljodid, da sich alsdann meist ein Teil des freigewordenen Jodes in krystallinischer Form abschied. In diesem Falle wurde das von Seubert und Dorrer angegebene Verfahren der Ausschüttelung mit Schwefelkohlenstoff angewendet.

Sämtliche Versuchsreihen gelangten doppelt zur Ausführung, und aus den dabei erhaltenen Werten wurde, wenn sie genügend miteinander übereinstimmten, das Mittel gezogen.

Die Berechnung und Darstellung der Versuchsergebnisse

geschah wie bei Seubert und Dorrer. Auch hier ist die Menge des freigewordenen Jodes, ausgedrückt in Prozenten der theoretisch höchsten möglichen Menge von einem Atom, in die Tabellen und Kurven eingetragen.

Der Einfluss der Zeit und der Masse auf den Verlauf der Reaktion.

Zur Kenntnis des zeitlichen Verlaufes der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Jodid wurde in den verschiedenen Versuchsreihen

der Gleichgewichtszustand in bestimmten zeitlichen Zwischenräumen ermittelt und zwar erst in kleineren, wenn der Verlauf der Reaktion träger wurde aber in längeren Zeiträumen. Nach 72stündiger Einwirkung konnte in sämtlichen Fällen die Einwirkung als beendigt betrachtet werden.

Zur Ausführung gelangten folgende Versuchsreihen:

A. Fortschreiten der Reaktion mit der Zeit.

1) Versuchsreihen mit wechselnden Aequivalenten Jodid auf ein Aequivalent Eisenchlorid bei gleichbleibendem Volum.

Jodbestimmung direkt.

I.	1	$FeCl_3$	:	1	MJ	= 10 ccm	1/10 n	Jodid	+ 80 ccm	H_2O	+ 10 ccm	1/10 n-$FeCl_3$
II.	1	»	:	2	»	= 20 »	»	»	+ 70 »	»	+ 10 »	»
III.	1	»	:	3	»	= 30 »	»	»	+ 60 »	»	+ 10 »	»
IV.	1	»	:	10	»	= 50 »	1/5	»	+ 40 »	»	+ 10 »	»

2) Versuchsreihen mit wechselnden Aequivalenten Eisenchlorid auf ein Aequivalent Jodid bei gleichbleibendem Volum.

Jodbestimmung durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff.

I.	1	MJ	:	1	$FeCl_3$	= 10 ccm	1/10 n	$FeCl_3$	+ 80 ccm	H_2O	+ 10 ccm	1/10 n-Jodid
II.	1	»	:	2	»	= 20 »	»	»	+ 70 »	»	+ 10 »	»
III.	1	»	:	3	»	= 30 »	»	»	+ 60 »	»	+ 10 »	»
IV.	1	»	:	10	»	= 50 »	1/5	»	+ 40 »	»	+ 10 »	»

B. Endzustände.

1) Versuchsreihen mit steigenden Aequivalenten Jodid auf ein Aequivalent Eisenchlorid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (72 Stunden). — Jodbestimmung direkt.

Ein Aequivalent Ferrichlorid auf x Aequivalente Jodid.

x =											
1	MJ	= 10 ccm	1/10 n-Jodid	+ 80 ccm	H_2O	+ 10 ccm	1/10 n-$FeCl_3$
1,5	»	= 15 »	»	»	+ 75 »	»	+ 10 »	»	
2	»	= 20 »	»	»	+ 70 »	»	+ 10 »	»	»
3	»	= 30 »	»	»	+ 60 »	»	+ 10 »	»	»
4	»	= 40 »	»	»	+ 50 »	»	+ 10 »	»	»
5	»	= 50 »	»	»	+ 40 »	»	+ 10 »	»	»
6	»	= 60 »	»	»	+ 30 »	»	+ 10 »	»	»
7	»	= 70 »	»	»	+ 20 »	»	+ 10 »	»	»
8	»	= 80 »	»	»	+ 10 »	»	+ 10 »	»	»
9	»	= 90 »	»	»	+ — »	»	+ 10 »	»	»

x =												
10	MJ	= 50 ccm	$^1/_5$ n-Jodid	+	40 ccm	H_2O	+	10 ccm	$^1/_{10}$ n-$FeCl_3$
12	»	= 60 »	»	+	30 »	»	+	10 »	»
14	»	= 70 »	»	+	20 »	»	+	10 »	»
16	»	= 80 »	»	+	10 »	»	+	10 »	»
18	»	= 90 »	»	+	— »	»	+	10 »	»

2) Versuchsreihen mit steigenden Aequivalenten Eisenchlorid auf ein Aequivalent Jodid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (72 Stunden). — Jodbestimmung durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff.

Ein Aequivalent Jodid auf x Aequivalente Ferrichlorid.

x =												
1	$FeCl_3$	= 10 ccm	$^1/_{10}$ n-$FeCl_3$	+	80 ccm	H_2O	+	10 ccm	$^1/_{10}$ n-Jodid
1,5	»	= 15 »	»	+	75 »	»	+	10 »	»	»
2	»	= 20 »	»	+	70 »	»	+	10 »	»	»
3	»	= 30 »	»	+	60 »	»	+	10 »	»	»
4	»	= 40 »	»	+	50 »	»	+	10 »	»	»
5	»	= 50 »	»	+	40 »	»	+	10 »	»	»
6	»	= 60 »	»	+	30 »	»	+	10 »	»	»
7	»	= 70 »	»	+	20 »	»	+	10 »	»	»
8	»	= 80 »	»	+	10 »	»	+	10 »	»	»
9	»	= 90 »	»	+	— »	»	+	10 »	»	»
10	»	= 50 »	$^1/_5$ »	+	40 »	»	+	10 »	»	»
12	»	= 60 »	»	+	30 »	»	+	10 »	»	»
14	»	= 70 »	»	+	20 »	»	+	10 »	»	»
16	»	= 80 »	»	+	10 »	»	+	10 »	»	»
18	»	= 90 »	»	+	— »	»	+	10 »	»	»

A. Fortschreiten der Reaktion mit der Zeit.

Einwirkung von Eisenchlorid auf Natriumjodid.

Bereitung der Lösungen von Natriumjodid.

Das Jodnatrium wurde nach der Eisenmethode bereitet:

20 g Eisenpulver wurden mit 160 ccm Wasser übergossen und allmählich 60 g Jod eingetragen. Die so erhaltene Eisenjodürlösung wurde von dem überschüssigen Eisen abfiltriert und dem Filtrate behufs Bildung von Eisenjodürjodid, Fe_3J_8, weitere 20 g Jod zugegeben und schliesslich etwas erwärmt. Die Lösung wurde in dünnem Strahle in eine heisse Lösung von 90 g krystallisierter Soda in 240 ccm Wasser eingegossen. Dabei schied sich schwarzes dichtes Eisenoxyduloxydhydrat $Fe_3(OH)_8$ ab, das rasch zu Boden fiel. Nach einigem weiteren Erhitzen wurde die Jodnatriumlösung ab-

filtriert. Das ganz schwach alkalische Filtrat wurde mit frisch bereitetem Jodwasserstoff genau neutralisiert. Aus dieser Lösung, welche etwa 94 g Jodnatrium enthalten musste, wurden nun die $^1/_{10}$ und $^1/_5$ Normallösungen hergestellt, wobei der Jodgehalt gewichtsanalytisch durch Fällen mit Silbernitrat festgestellt wurde.

$^1/_{10}$ n-NaJ-Lösung enthielt 14,954 g NaJ im Liter
$^1/_5$ „ „ „ „ 29,908 g „ „ „

Versuchsreihen mit wechselnden Aequivalenten Natriumjodid auf ein Aequivalent Eisenchlorid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und wechselnder Dauer der Einwirkung.

Jodbestimmung durch direkte Titration.
Temperatur 11°.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung von einer Molekel Eisenchlorid auf:

Zeit	1 NaJ	2 NaJ	3 NaJ	10 NaJ
$^1/_4$ Stunde	30,1	52,1	68,6	81,0
$^1/_2$ »	36,2	59,0	74,0	86,3
1 »	40,5	65,9	79,9	91,9
$1^1/_2$ Stunden	44,4	68,8	81,9	92,4
2 »	46,5	71,6	83,0	93,0
$2^1/_2$ »	48,9	73,7	83,9	93,1
3 »	50,7	75,8	84,6	93,5
$3^1/_2$ »	51,9	76,8	85,5	93,9
4 »	53,3	77,8	86,5	94,0
$4^1/_2$ »	53,7	78,5	86,9	93,9
5 »	54,5	79,5	87,7	94,0
$5^1/_2$ »	55,1	80,0	87,9	—
6 »	55,7	80,6	87,9	94,1
$6^1/_2$ »	56,0	80,7	88,0	—
7 »	56,2	81,2	88,0	94,1
$7^1/_2$ »	56,2	—	—	—
8 »	57,0	81,3	88,0	94,0
9 »	57,9	81,6	88,1	94,2
10 »	—	81,8	88,2	—
13 »	—	82,0	88,5	—
14 »	60,0	82,2	88,9	94,4
15 »	60,5	82,3	88,9	—
16 »	60,6	83,0	89,0	94,5
17 »	60,6	83,3	89,2	—
18 »	60,7	84,0	89,3	95,0
19 »	61,0	—	—	—
20 »	61,4	84,7	89,5	94,9

Zeit	1 NaJ	2 NaJ	3 NaJ	10 NaJ
22 Stunden	62,0	84,7	89,3	95,0
24 »	62,6	85,1	90,0	95,0
48 »	64,8	85,8	90,1	95,0
72 »	65,0	86,0	90,4	95,2

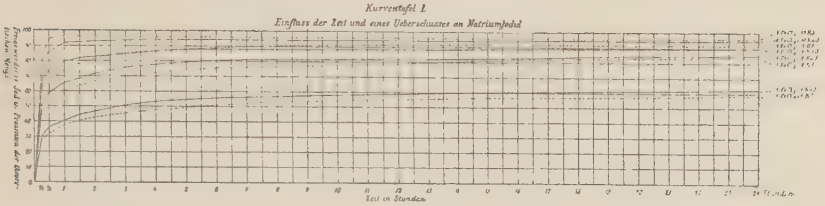
Versuchsreihen mit wechselnden Aequivalenten Eisenchlorid auf ein Aequivalent Natriumjodid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und wechselnder Dauer der Einwirkung.

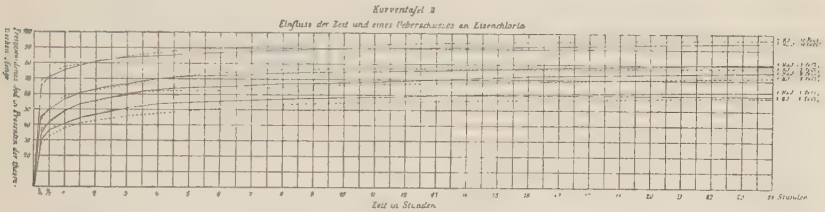
Jodbestimmung durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff. — Temperatur 11°.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung von einer Molekel Natriumjodid auf:

Zeit	1 $FeCl_3$	2 $FeCl_3$	3 $FeCl_3$	10 $FeCl_3$
1/4 Stunde	30,1	34,5	44,5	65,0
1/2 »	36,2	41,9	49,7	70,8
1 »	40,5	49,0	56,7	75,3
1 1/2 Stunden	44,4	53,5	60,3	78,8
2 »	46,5	56,0	63,0	81,2
2 1/2 »	48,9	58,0	65,0	82,5
3 »	50,7	60,0	66,2	83,8
3 1/2 »	51,9	61,5	68,0	84,3
4 »	53,3	62,6	69,6	84,8
4 1/2 »	53,7	63,2	70,3	85,0
5 »	54,5	64,2	71,9	86,0
5 1/2 »	55,1	64,8	72,0	86,7
6 »	55,7	64,7	72,1	87,1
6 1/2 »	56,0	65,0	72,3	87,3
7 »	56,2	66,0	72,5	88,0
7 1/2 »	56,2	—	—	—
8 »	57,0	67,0	74,2	89,1
9 »	57,9	67,0	74,8	90,8
10 »	—	—	74,8	90,8
14 »	60,0	70,7	76,5	91,0
15 »	60,5	71,3	77,0	91,2
16 »	60,6	72,2	77,6	91,2
17 »	60,6	72,4	78,1	—
18 »	60,7	73,0	78,3	92,3
19 »	61,0	—	—	—
20 »	61,4	73,9	79,5	93,0
22 »	62,0	74,1	79,9	93,8
24 »	62,6	75,0	80,4	94,4
48 »	64,8	81,7	88,0	97,2
72 »	65,0	85,6	91,4	98,2

Vergleicht man das Resultat dieser Versuchsreihen mit den analogen des Kaliumjodids nach Seubert und Dorrer, so zeigt sich hier ebenso wie bei den Versuchen mit einem Ueberschusse an Jodid, dass der Verlauf der Reaktion beim Natriumjodid ein analoger ist wie beim Kaliumjodid, wie ein Blick auf die Kurventafeln I und II zeigt.





Da in dieser Hinsicht bei den anderen noch zu untersuchenden Jodiden nichts anderes zu erwarten war — dies bewiesen die mit Baryumjodid ausgeführten Einzelversuche sowohl, wie auch die Versuchsreihe $1\,\frac{BaJ_2}{2} : 3FeCl_3$ — so konnten für die übrigen Jodide die Zeitversuche auf die Versuchsreihen $1\,FeCl_3 : MJ$ beschränkt werden.

Ausgeführt wurden dieselben für die Jodide des Ammoniums, Baryums, Kadmiums, Zinks und Eisens.

Einwirkung von Eisenchlorid auf die Jodide des Ammoniums, Baryums, Kadmiums, Zinks und Eisens.

Bereitung der Lösungen.

Ammoniumjodid.

Das Präparat war von Kahlbaum (Berlin) bezogen und erwies sich als rein.

$^1/_{10}$ Normal-Jodammonlösung soll enthalten 14,455 g Ammo-

niumjodid. Gelöst wurden zum Liter etwa 15 g. Der Gehalt wurde sowohl gewichtsanalytisch als auch massanalytisch festgestellt.

1) Durch Fällung.

Aus 20 ccm obiger Lösung wurden erhalten 0,487 g Jodsilber = 1,3157 g Jod in 100 ccm statt 1,2654 g. Somit ist nach dem Ansatz: 1,2654 : 100 = 1,3157 : x; x = 103,97 ccm. Je 100 ccm waren demnach mit 3,97 ccm Wasser zu verdünnen.

2) Durch Titration.

20 ccm Jodammonlösung wurden mit Salpetersäure versetzt und 34 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung zugegeben. Dann wurde auf 200 ccm verdünnt und 100 ccm abfiltriert. In diesen wurde die noch vorhandene Menge Silbernitrat durch Titrieren mit Rhodanammonlösung unter Zugabe von schwefelsaurem Eisenoxyd als Indikator festgestellt. Es waren erforderlich 6,3 ccm Rhodanammonlösung, somit für die Gesamtmenge 12,6 ccm. — 20 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung entsprachen 19,1 ccm Rhodanammonlösung, folglich nach dem Ansatze 19,1 : 20,0 = 12,6 : x; x = 13,19 ccm. — Verwendet wurden 34,00 ccm Silberlösung, somit verbraucht zur Bindung des Jodes der Jodammoniumlösung 34,00—13,19 = 20,81 ccm Silbernitratlösung. Es entsprachen somit 20,81 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung den zur Analyse verwendeten 20 ccm Jodammoniumlösung.

20,00 : 20,81 = 100 : x; x = 104,05.

Resultat der titrimetrischen Analyse: 100 ccm Ammoniumjodidlösung sind zu bringen auf 104,05 ccm.

Resultat der Gewichtsanalyse: 100 ccm Ammoniumjodidlösung sind zu bringen auf 103,97 ccm.

Es wurden daher 100 ccm der Jodammoniumlösung auf 104,0 ccm verdünnt.

Baryumjodid.

Das verwendete Jodbaryum war von Kahlbaum (Berlin) bezogen.

Zur Darstellung von $^1/_{10}$ Normal-Baryumjodidlösung, welche 19,499 g Jodbaryum im Liter enthalten sollte, wurden etwa 22 g in einem Liter Wasser gelöst. 20 ccm dieser Lösung lieferten 0,541 g Jodsilber, entsprechend 0,2923 g Jod statt 0,25308 g. Nach dem Ansatze 0,25308 : 20 = 0,2923 : x; x = 23,099 ccm, waren je 100 ccm der Lösung auf 115,5 ccm zu bringen.

Nach der Verdünnung wurden Kontrollanalysen sowohl nach dem Volhard'schen Verfahren als auch mittelst Gewichtsanalysen ausgeführt. Bei letzteren wurden erhalten aus 20 ccm der Lösung 0,4686 g Jodsilber, entsprechend 0,25318 g Jod oder

12,659 g Jod im Liter
statt 12,654 „ „ „ „
Diff. 0,005 „ „ „ „

Mittelst Titrierverfahren wurden gefunden:

12,650 g Jod im Liter
statt 12,654 „ „ „ „
Diff. 0,004 „ „ „ „

Die Lösung war somit als $^1/_{10}$ normal zu betrachten.

In analoger Weise wurde die $^1/_5$ Normallösung hergestellt.

Kadmiumjodid.

$^1/_5$ Normal-Jodkadmiumlösung soll enthalten 36,478 g Kadmiumjodid. Gelöst wurden 97 g zu $2^1/_2$ Liter. Aus 15 ccm dieser Lösung wurden erhalten 0,7465 g Jodsilber, entsprechend 0,40333 g Jod; somit waren im Liter 26,8886 g Jod statt 25,308 g. 25,308 : 1000 = 26,8886 : x : x = 1062,4 ccm. Je ein Liter war mit 62,4 ccm zu verdünnen. — Ein Liter dieser Lösung wurde mit einem Liter Wasser versetzt, wodurch $^1/_{10}$ Normallösung erhalten wurde, welche 12,654 g Jod im Liter enthalten sollte. 20 ccm lieferten 0,469 g Jodsilber, entsprechend 0,25340 g Jod in 20 ccm oder 12,670 g Jod im Liter. Die Lösungen waren somit von der gewünschten Stärke.

Zinkjodid.

Zur Bereitung von $^1/_{10}$ Normal-Zinkjodidlösung, welche 15,909 g Jodzink im Liter enthalten soll, wurden 64 g Zinkjodid zu 3 Liter gelöst.

Aus 20 ccm dieser Lösung wurden 0,532 g Jodsilber erhalten; diese entsprechen 0,28743 g Jod. Es waren somit 14,3715 g Jod im Liter statt 12,654 g, so dass nach dem Ansatze: 12,654 : 1000 = 14,3715 : x; x = 1136 ccm, ein Liter der Lösung mit 136 ccm Wasser zu verdünnen war. Vorhanden waren noch 2900 ccm; diese wurden auf 3200 ccm statt auf 3296 ccm gebracht. 20 ccm der so verdünnten Lösung ergaben 0,482 g Jodsilber, entsprechend 13,021 g Jod im Liter. 1 Liter der Lösung war somit auf 1029 ccm oder 3200 ccm waren auf 3293 ccm zu verdünnen, ein Resultat, das mit

demjenigen der ersten Analyse übereinstimmt. Vorhanden waren jedoch nur noch 3150 ccm. Diese wurden auf 3242 ccm gebracht. In analoger Weise wurde die $^1/_5$ Normal-Zinkjodidlösung dargestellt.

Eisenjodür.

Zur Darstellung einer Lösung von Ferrojodür, welche, wenn $^1/_5$ normal, 30,896 g Eisenjodür im Liter enthalten soll, wurde die für $2^1/_2$ Liter $^1/_5$ Normallösung berechnete Menge Jod, nämlich 63,318 g, genau abgewogen, in einem Kolben mit Wasser übergossen und allmählich 25 g Eisen zugegeben. Nachdem alles Jod gebunden war, wurde die Lösung auf $2^1/_2$ Liter gebracht und, um Oxydation zu verhüten, nach Bedarf aus der Flasche mittelst Hebervorrichtung in die Bürette übergedrückt. Sowohl Flasche als Bürette standen mit einem kontinuierlich wirkenden Wasserstoffapparate in Verbindung. Die Analysen ergaben aus 15 ccm der Lösung 0,7029 g Jodsilber, entsprechend 0,37978 g Jod, also einen Jodgehalt von 25,318 g Jod im Liter statt 25,308 g. Die Lösung war somit als $^1/_5$ normal zu betrachten. Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Eisenjodürs wurde davon Abstand genommen, aus dieser $^1/_5$ Normallösung $^1/_{10}$ normale zu bereiten, weil dabei der Zutritt atmosphärischer Luft nicht zu vermeiden gewesen wäre. Es wurde deshalb bei sämtlichen Versuchen $^1/_5$ Normal-Eisenjodürlösung verwendet und dementsprechend der Wasserzusatz erhöht. Für die einzelnen Versuche sowohl, wie auch für die Lösung selbst, wurde nur ausgekochtes Wasser in Anwendung gebracht.

Versuchsreihen mit einem Aequivalent Jodid auf ein Aequivalent Eisenchlorid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und wechselnder Dauer der Einwirkung.

10 ccm $^1/_{10}$ n-Jodid + 80 ccm H_2O + 10 ccm $^1/_{10}$ n-$FeCl_3$.

Jodbestimmung direkt. Temperatur 11—13°.

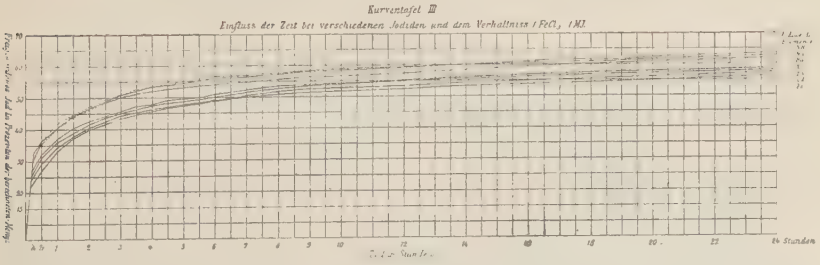
Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung einer Molekel Eisenchlorid auf:

Zeit	NH_4J	NaJ	KJ [1])	$\frac{BaJ_2}{2}$	$\frac{ZnJ_2}{2}$	$\frac{CdJ_2}{2}$	$\frac{FeJ_2}{2}$
$^1/_4$ St.	32,4	30,1	27,9	30,9	26,4	25,5	23,5
$^1/_2$ »	36,4	36,2	32,0	35,4	30,9	29,2	27,0
1 »	41,9	40,5	37,6	40,5	35,9	34,4	33,0

1) Diese Zahlen sind der Arbeit von Seubert und Dorrer entnommen.

Zeit	NH_4J	NaJ	KJ	BaJ_2 2	ZnJ_2 2	CdJ_2 2	FeJ_2 2
1½ St.	44,6	44,4	40,4	43,9	38,7	37,7	37,1
2 »	47,1	46,5	42,5	46,3	41,3	40,0	39,8
2½ »	49,4	48,9	43,9	48,7	43,5	42,3	41,9
3 »	50,8	50,7	45,5	50,2	45,0	44,2	43,2
3½ »	52,4	51,9	47,1	51,1	46,0	45,1	44,4
4 »	53,2	53,3	47,7	51,7	47,2	46,1	45,5
4½ »	54,1	53,7	49,0	52,5	47,9	46,7	46,5
5 »	54,8	54,5	49,7	52,9	48,8	47,6	47,3
5½ »	55,4	55,1	50,0	53,4	49,3	48,2	47,9
6 »	56,3	55,7	51,0	53,9	50,0	48,9	48,5
6½ »	56,5	56,0	—	54,4	50,7	49,6	—
7 »	56,7	56,2	52,3	56,6	51,4	50,4	50,0
7½ »	57,1	56,2	—	—	—	—	—
8 »	57,5	57,0	53,7	55,4	52,0	51,7	50,8
9 »	58,2	57,9	54,0	56,2	53,5	52,5	51,5
10 »	58,9	—	—	56,5	54,1	52,7	—
12 »	59,5	—	—	—	54,9	53,4	52,6
14 »	60,0	60,0	—	58,4	55,5	54,5	53,5
15 »	60,5	60,5	56,5	59,5	55,8	—	—
16 »	61,0	60,6	56,9	59,6	56,3	55,2	53,9
17 »	61,3	60,6	57,0	59,5	56,9	—	—
18 »	61,3	60,7	57,5	60,0	56,9	55,5	54,3
19 »	61,3	61,0	57,8	—	—	—	—
20 »	61,6	61,4	—	60,9	57,0	56,0	55,0
23 »	62,5	62,0	—	61,5	—	—	—
24 »	63,5	62,6	58,9	61,8	58,2	57,5	56,4
48 »	65,9	64,8	59,9	65,7	61,0	59,9	58,9
72 »	66,2	65,0	62,3	65,7	61,4	60,3	59,1

Wie aus diesen Zahlen und den sie darstellenden Kurven (Kurventafel III) hervorgeht, ist die Uebereinstimmung dieser Ver-



suchsreihen untereinander eine grosse. Es konnte deshalb davon Abstand genommen werden, weitere Zeitreaktionen in anderen Verhältnissen auszuführen.

B. Endzustände.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind nachstehend in Tabellen und Kurventafeln wiedergegeben. Bei letzteren war es erforderlich, da die Kurven der einzelnen Jodide zum Teil sehr nahe aneinander liegen, der Deutlichkeit halber einen erheblich grösseren Massstab zu wählen als bei den früheren. Damit hängt zusammen, dass auf Tafel V die Kurven nur in ihrem ersten Teile aufgenommen wurden, was um so eher geschehen konnte, als sie in ihrem weiteren Verlaufe, wie aus der Tabelle ersichtlich, zum grössten Teile innerhalb der Versuchsfehlergrenze zusammenfallen. Wo zwei Kurven sich schneiden, wurde, der leichteren Unterscheidung wegen, die eine derselben in der Nähe der Kreuzungsstelle nur in punktierter Linie eingezeichnet.

Bereitung der Lösungen, soweit sie nicht bereits früher beschrieben sind:

Lithiumjodid.

Dasselbe war von Merck (Darmstadt) bezogen und rein.

2 Liter $^1/_5$ Normal-Lithiumjodidlösung sollen enthalten 74,972 g $LiJ \cdot 3H_2O$.

Gelöst wurden 80 g zu 2 Liter. 20 ccm dieser Lösung lieferten 1,090 g Jodsilber, entsprechend 0,58892 g Jod. Die Lösung enthielt also 29,446 g Jod im Liter statt 25,308 g. — 25,308 : 1000 = 29,446 : x; x = 1163 ccm — 1 Liter der Lösung war zu verdünnen mit 163 ccm Wasser.

Aus dieser $^1/_5$ Normallösung wurde die $^1/_{10}$ Normallösung bereitet und in gleicher Weise auf ihren Gehalt geprüft.

Kaliumjodid.

Zur Darstellung der Normallösungen wurden die theoretischen Mengen des trockenen Salzes

33,114 g für die $^1/_5$ Normallösung und
16,557 „ „ „ $^1/_{10}$ „

je zu einem Liter gelöst.

Zur Kontrolle der Richtigkeit dieser Lösungen einerseits, sowie zur Prüfung der von Seubert und Dorrer gefundenen Werte andererseits, wurden einige Versuche der Zeitreihe 1 KJ : 1 $FeCl_3$ ausgeführt und dabei folgende Werte erhalten:

Dauer der Einwirkung.	Menge des abgeschiedenen Jodes in Proz. der theoret. Menge.	
	Seubert und Dorrer.	Gaab.
1 Stunde	37,6	37,8
2 Stunden	42,5	42,5
16 Stunden	56,9	57,1

Die Uebereinstimmung ist eine sehr befriedigende.

Magnesiumjodid.

Das Magnesiumjodid war von Merck (Darmstadt) bezogen. Die Untersuchung ergab, dass dasselbe freies Jod enthielt und demzufolge die wässerige Lösung gelb färbte. — 1 Liter $^1/_5$ Normal-Magnesiumjodidlösung soll enthalten 27,738 g Jodmagnesium. — Wegen des bei nachfolgender Operation zu erwartenden Verlustes wurden statt 55,476 g Magnesiumjodid etwa 70 g in etwas Wasser gelöst und die gelbe Lösung in einem Scheidetrichter so oft mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, bis dieselbe annähernd farblos war. Nun wurde auf 2 Liter verdünnt und der Gehalt durch Fällungsanalysen festgestellt: 20 ccm lieferten 0,884 g Jodsilber, entsprechend 0,47762 g Jod in 20 ccm = 23,881 g Jod im Liter, statt 25,308 g. Die Lösung war also zu schwach für die $^1/_5$ Normallösung, wohl aber konnte $^1/_{10}$ Normallösung hergestellt werden durch Zugabe von 887,2 ccm Wasser zum Liter. Diese Lösung ergab bei weiterer Untersuchung einen Gehalt von 12,652 g Jod im Liter und war somit von der gewünschten Stärke. Wo $^1/_5$ Normallösung erforderlich war, wurden für den Mindergehalt der Lösung entsprechend grössere Mengen derselben in Anwendung gebracht.

Calciumjodid.

Das Calciumjodid war von Kahlbaum (Berlin) bezogen.

1 Liter $^1/_5$ Normal-Calciumjodidlösung soll enthalten 29,299 g Jodcalcium. Gelöst wurden etwa 70 g zu 2 Liter. Je 20 ccm dieser Lösung lieferten 0,992 g Jodsilber, entsprechend 0,53651 g Jod in 20 ccm oder 26,8255 g in einem Liter statt 25,308 g. 25,308 : 1000 = 26,8255 : x; x = 1059,5 ccm. Den noch vorhandenen 1900 ccm wurden 114 ccm Wasser zugegeben. Diese Lösung, wie die aus ihr durch Verdünnung hergestellte $^1/_{10}$ Normal-Calciumjodidlösung, wurde gleichfalls wiederholt auf ihren Gehalt geprüft.

Strontiumjodid.

Das von Merck (Darmstadt) bezogene Strontiumjodid erwies sich bei der Untersuchung als schwach alkalisch und musste demgemäss vor seiner Einstellung neutralisiert werden. 1/5 Normal-Jodstrontiumlösung soll enthalten 34,038 g Strontiumjodid. Gelöst wurden 75 g in etwas Wasser. Nach genauer Neutralisation mit Jodwasserstoff wurde die Lösung auf 2 Liter gebracht. Je 20 ccm ergaben 0,951 g Jodsilber, entsprechend 0,51382 g Jod; folglich waren 25,691 g Jod im Liter statt 25,308 g. Somit 25,308 : 1000 = 25,691 ; x; x = 1014,2 ccm.

Ein Liter wurde auf 1014 ccm gebracht und alsdann noch einmal der Analyse unterworfen, wobei ein Jodgehalt von 25,304 g für das Liter gefunden wurde.

Durch entsprechende Verdünnung wurde die 1/10 Normallösung erhalten.

Manganjodür.

Das von Merck (Darmstadt) bezogene Manganjodür enthielt wie das Magnesiumjodid freies Jod. Dieses musste zunächst durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff entfernt werden. 1 Liter 1/5 Normal-Manganjodürlösung soll enthalten 30,788 g Manganjodür. Gelöst wurden etwa 50 g in etwas Wasser. Nach dem Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff wurde die Lösung auf ein Liter gebracht. Aus 15 ccm davon wurden erhalten 1,163 g Jodsilber, entsprechend 0,62836 g Jod; es waren somit 4,189 g Jod in 100 ccm statt 2,5308 g. 2,5308 : 100 = 4,189 : x; x = 165,5 ccm. Je 100 ccm wurden auf 165,5 ccm gebracht. Aus einem Teil der Lösung wurde durch entsprechende weitere Verdünnung 1/10 Normal-Manganjodürlösung bereitet. 20 ccm lieferten 0,4685 g Jodsilber, entsprechend 0,25313 g Jod statt der verlangten 0,25309 g.

Aluminiumjodid.

Zur Bereitung des Aluminiumjodids wurden 47,45 g Jod und 3,6 g Aluminiumfeile bei Gegenwart von 150 ccm Schwefelkohlenstoff in einem geschlossenen Kolben bei Zimmertemperatur der Einwirkung überlassen. Nach einigen Tagen wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und die durch freies Jod stark gefärbte rückständige Masse durch Ausziehen mit kleinen Mengen Schwefelkohlenstoff von dem nicht gebundenen Jod möglichst befreit und

alsdann in Wasser gelöst. Nun wurde in dieser Lösung durch Gewichtsanalysen der Aluminium- und der Jodgehalt festgestellt. Erhalten wurden aus 15 ccm 1,105 g Jodsilber, entsprechend 0,5699 g Jod. Es waren somit in 100 ccm 3,980 g Jod, statt 2,5308 g.

Die Aluminiumbestimmung ergab aus 25 ccm 0,158 g Al_2O_3, entsprechend 0,08418 g Aluminium, somit in 100 ccm 0,33672 g, statt 0,1802 g. — Die Verdünnung hätte somit zu geschehen nach den Ansätzen:

1) 2,5308 : 100 = 3,980 : x; x = 157,2 ccm
2) 0,1802 : 100 = 0,33672 : x; x = 186,9 ccm.

Wie ersichtlich stand aber der Jod- und Aluminiumgehalt nicht im Verhältnisse 3 : 1.

Das fehlende Jod wurde zugegeben in Form von Jodwasserstoff, welcher, wie durch Fällungsanalysen und durch Titrationen mit $^1/_5$ Normal-Kalilauge festgestellt war, in 10 ccm 0,9209 g Jod enthielt.

Je 100 ccm waren auf Grund obiger Gleichungen zu verdünnen mit 86,9 ccm verdünnter Jodwasserstoffsäure, welche 0,75166 g Jod enthielten. Dies wurde erreicht, indem 8,16 ccm des oben beschriebenen Jodwasserstoffs und 78,74 ccm Wasser gegeben wurden.

Die bei den Untersuchungen dieser Jodide auf ihre Endzustände erhaltenen Zahlen ausgeschiedenen Jodes befinden sich umstehend in tabellarischer und auf Kurventafel IV und V in graphischer Zusammenstellung.

Endzustand der Einwirkung von Eisenchlorid auf Metalljodide.

I) Bei wachsenden Mengen Jodid [1]) auf ein Aequivalent Eisenchlorid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (72 Stunden).

Jodbestimmung durch direkte Titration.

Temperatur 11—13° C.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung einer Molekel Eisenchlorid auf:

Aequiv. Jodid	H [2])	Li	Na	K	NH_4	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd	Al	Mn	Fe
x MJ = 1	63,2	63,2	65,0	62,3	66,2	64,5	64,6	65,5	65,7	61,4	60,3	67,1	66,3	59,1
1,5	82,2	76,6	79,8	80,6	81,1	78,9	79,5	80,2	80,0	77,7	74,7	81,7	80,9	72,9
2	90,9	83,0	85,1	86,8	86,6	84,6	84,9	85,9	86,0	84,5	81,8	88,0	87,2	80,7
3	95,4	86,6	90,4	92,0	92,0	90,0	90,3	91,0	91,3	89,7	87,4	94,6	91,7	86,6
4	97,0	87,7	92,5	94,1	94,9	91,9	92,2	92,6	93,0	91,8	89,5	96,9	93,8	88,8
5	98,5	89,9	93,3	95,0	95,2	93,1	93,3	93,7	94,3	92,6	90,9	98,0	94,7	89,9
6	97,9	—	93,9	95,3	95,5	—	—	—	94,8	93,4	91,3	—	—	90,5
7	98,8	87,5*)	94,1	95,6	95,8	94,1	94,2	94,4	95,1	93,8	91,8	99,7	95,3	91,0
8	98,8	—	94,5	96,0	96,1	—	—	—	95,3	94,0	92,2	—	—	91,8
9	98,7	—	94,8	96,0	96,4	—	—	—	95,6	94,6	92,3	—	—	92,8
10	99,0	85,5*)	95,2	96,4	96,8	95,0	95,2	95,4	95,8	94,8	92,7	100,2	96,1	93,0
12	—	—	95,7	96,8	97,3	—	—	—	96,1	95,0	92,8	100,2	—	93,7
14	100,8[3])	82,3*)	96,1	97,0	98,0	95,9	95,9	96,4	96,2	95,3	92,9	100,2	97,2	94,5
16	—	—	96,6	97,3	98,2	—	—	—	97,1	95,5	93,0	—	—	95,0
18	—	79,2*)	97,0	97,7	98,4	—	96,7	97,2	97,5	95,7	93,0	100,0	98,0	95,2

1) Der Raumersparnis wegen ist am Kopfe der Spalten nur das Metall des betr. Jodids angegeben.

2) Der Arbeit von Seubert und Dorrer (Zeitschrift f. anorg. Chemie **5**, 415) entnommen; Zeitdauer jedoch hier nur 18 Stunden.

3) Hier x = 15.

*) Die starke Abnahme des freien Jodes rührt hier offenbar von der Bildung basischer Eisensalze her, die sich auch durch Trübung der Lösung bemerklich machte.

II) Bei wachsenden Mengen Eisenchlorid auf ein Aequivalent Jodid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (72 Stunden).

Jodbestimmung durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff.

Temperatur 11—13° C.

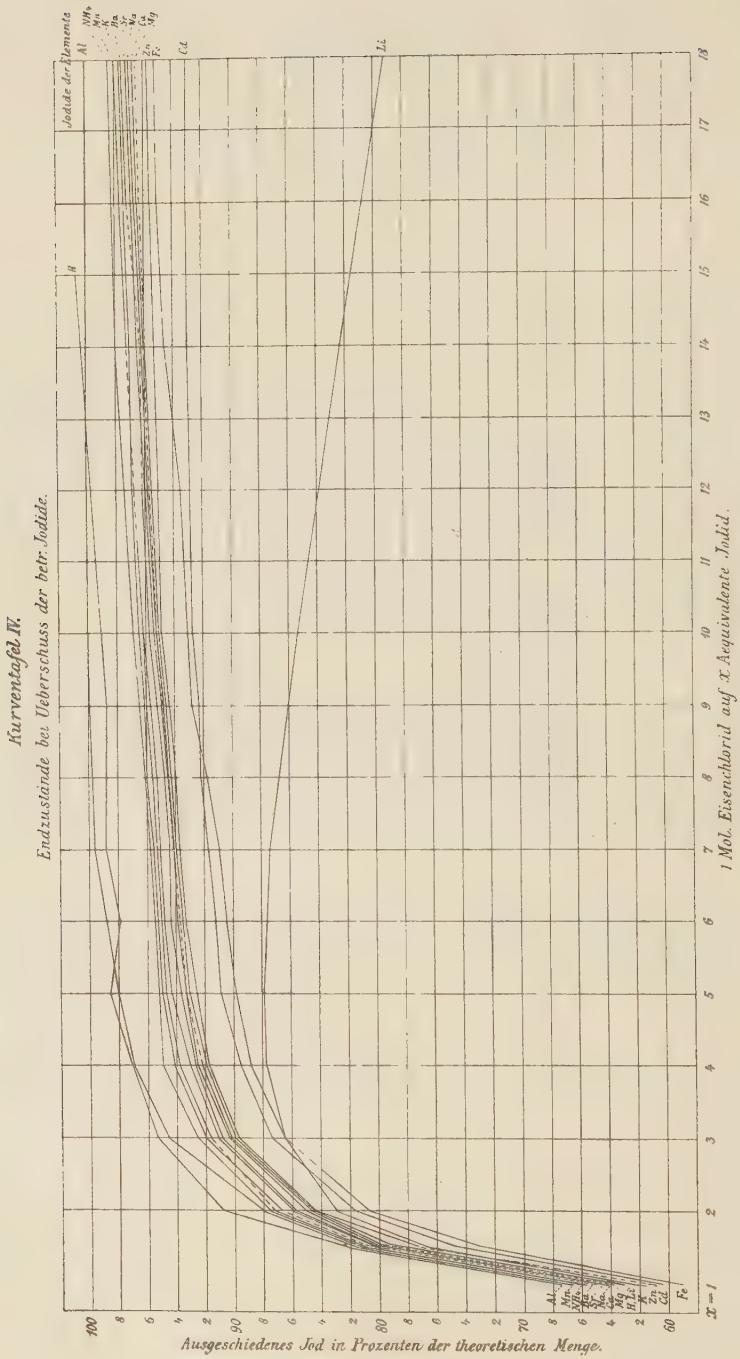
Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung eines Aequivalentes Jodid auf:

Aequiv. $FeCl_3$	H [1]	Li	Na	K	NH_4	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd	Al	Mn	Fe
x$FeCl_3$=1	63,2	63,2	65,0	62,3	66,2	64,5	64,6	65,5	65,7	61,4	60,3	67,1	66,3	59,1
1,5	69,3	76,8	78,4	75,9	79,5	78,0	78,1	78,4	78,2	73,5	72,4	79,7	80,9	69,0
2	74,9	84,6	85,6	83,1	85,7	85,0	85,1	85,9	85,3	82,1	82,2	86,2	89,7	77,8
3	83,0	91,1	91,4	90,6	91,3	91,2	91,3	91,8	91,3	90,5	90,4	91,9	95,0	87,7
4	85,9	93,5	93,6	93,4	93,6	93,5	93.5	94,2	93,7	93,0	93,8	94,3	97,1	91,9
5	89,8	94,4	94,7	94,5	94,9	94,7	94,7	95,1	95,1	94,5	94,3	95,3	97,7	93,7
6	91,7	—	95,5	95,5	95,6	—	—	—	95,9	95,3	95,8	—	98,3	94,7
7	93,4	96,3	96,1	96,3	96,4	96,4	96,3	96,6	96,7	96,0	95,9	96,7	98,8	95,7
8	94,2	—	96,8	96,9	97,0	—	—	—	97,0	96,6	97,0	—	99,3	96,5
9	95,0	—	97,3	97,3	97,5	—	—	—	97,4	97,8	97,2	—	99,6	97,1
10	95,9	98,2	98,2	98,1	98,3	98,0	97,9	98,2	98,0	97,8	97,6	98,4	99,8	97,8
12	—	—	99,2	99,2	99,1	—	—	—	98,8	98,7	98,6	—	—	98,8
14	97,8[2]	99,5	99,6	99,5	99,4	99,5	99,3	99,7	99,5	99,4	99,2	99,5	100,1	99,5
16	—	—	99,9	100,0	100,2	—	—	—	100,2	99,8	100,1	—	—	99,7
18	100,0[3]	100,2	99,9	99,8	100,2	100,0	99,8	99,9	100,0	99,8	100,4	100,3	100,1	100,1

1) Der Arbeit von Seubert und Dorrer (Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 418 entnommen); Zeitdauer jedoch hier nur 18 Stunden.

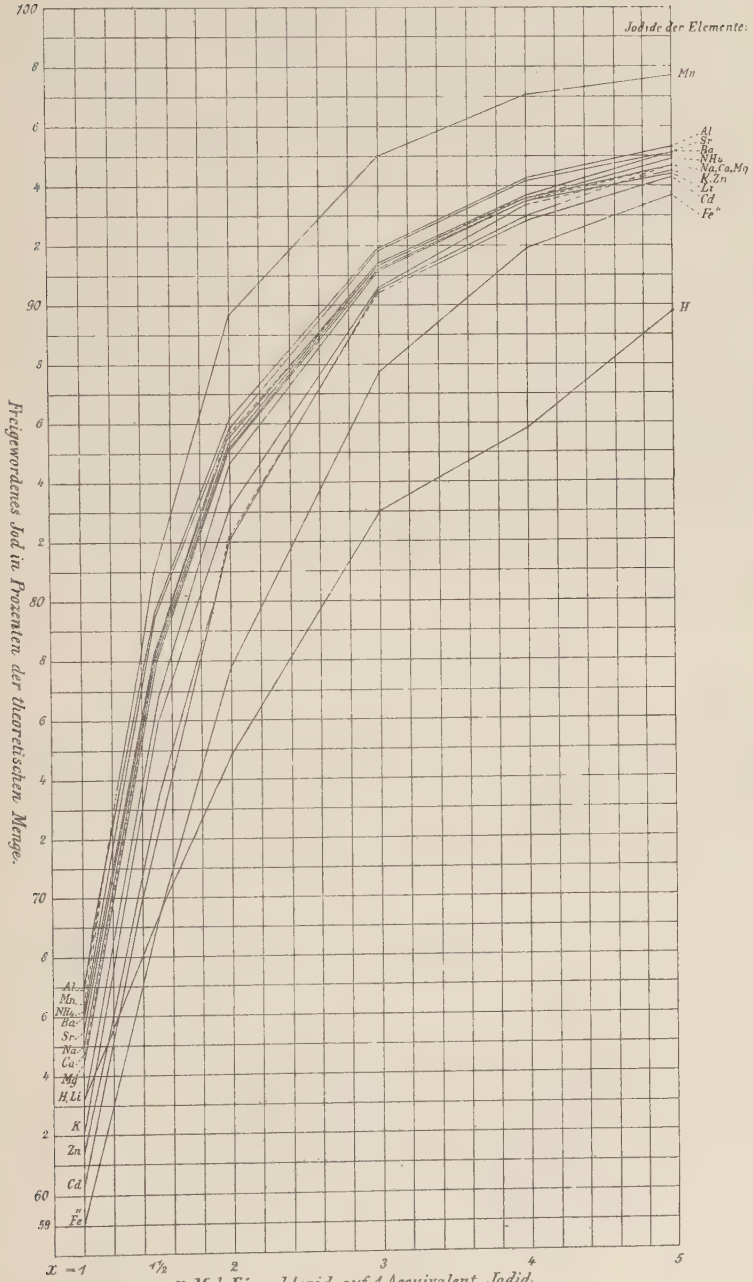
2) Hier x = 15.

3) Hier x = 20.


Kurventafel IV.
Endzustände bei Ueberschuss der betr. Jodide.
Jodide der Elemente
Al
NH4
Mn
K
Ba
Sr
Na
Ca
Mg
Zn
Fe
Cd
Li
H
1 Mol. Eisenchlorid auf x Aequivalente Jodid.
x = 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
Ausgeschiedenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge.
100
90
80
70
60

Kurventafel V.

Endzustände bei Ueberschuss an Eisenchlorid.



Auffallend sind die meist geringen Differenzen in der Menge des ausgeschiedenen Jodes für die einzelnen Jodide, besonders wenn man bedenkt, wie verschieden diese Jodide sich in fester Form verhalten, z. B. das relativ beständige Jodkalium und das leicht zersetzliche Ammoniumjodid; und doch sind bei beiden Jodiden die durch Eisenchlorid abgeschiedenen Mengen Jod fast gleich.

Dass die Kurve des Kaliumjodids bei zunehmenden Mengen Jodid über die Kurve des Natriumjodids zu liegen kommt, wurde schon bei den Zeitversuchen beobachtet.

Die den Verlauf der Reaktion bei einem Ueberschusse an Eisenchlorid darstellenden Kurven (Kurventafel V) haben mit denen für Ueberschuss an Jodid das zuerst rasche Ansteigen und den darauf folgenden langsamen Verlauf gemeinsam. Sie unterscheiden sich aber wesentlich von denselben dadurch, dass hier die theoretisch möglichen 100 Prozente ausgeschiedenen Jodes erreicht werden, die Umsetzung hier also eine vollständige ist, und zwar meist von einem Ueberschusse von 16 Aequivalenten an. Es treffen sich somit hier die Kurven. Uebrigens tritt schon von 3 Aequivalenten Eisenchlorid an die Natur des das Jodid bildenden Metalles sehr in den Hintergrund.

Schlussbetrachtung.

Vorliegende Arbeit hat ergeben, dass die Natur des als Jodid vorhandenen Metalles auf den Verlauf der Einwirkung zwischen Eisenchlorid und Jodiden nur von sehr untergeordnetem Einflusse ist, denn es schwankt die jeweilig ausgeschiedene Menge Jod in den analogen, mit einander zu vergleichenden Fällen innerhalb nur weniger Prozente.

Die Reihenfolge der Jodide nach ihrer Umsetzungsfähigkeit ist, von einigen kleinen Abweichungen abgesehen, in aufsteigender Linie folgende:

1) Eisenjodür
2) Kadmiumjodid
3) Zinkjodid
4) Kaliumjodid
5) Lithiumjodid
6) Magnesiumjodid
7) Calciumjodid
8) Natriumjodid
9) Strontiumjodid
10) Baryumjodid
11) Manganjodür
12) Ammoniumjodid
13) Aluminiumjodid.

Eine vollständige Umsetzung von Eisenchlorid und Jodid ist mit einem Ueberschusse von Jodid mit einziger Ausnahme des Aluminiumjodids nicht zu erreichen, wohl aber mit einem solchen von Eisenchlorid und zwar meist mit 16 Aequivalenten.

Die Resultate sowohl der Zeit-, wie auch die der Massenversuche, ergeben in graphischer Darstellung Kurven, welche sich im Anfange durch ein rasches Ansteigen auszeichnen, das aber später schnell abnehmend, schliesslich in einen Gleichgewichtszustand übergeht. Besonders deutlich geht dies aus den Endzuständen hervor. Die Durchschnittszahlen für das durch Einwirkung von Eisenchlorid auf die in vorliegender Arbeit untersuchten Jodide in den Endzuständen ausgeschiedene Jod sind folgende:

a) Bei einem Ueberschusse an **Jodid**

Aequiv. Jodid	Ausgeschied. Jod in % der theoret. Menge	Zunahme für je 1 Aequival. Jodid
		63,9
1	63,9	
		29,8
1,5	78,8	
		12,4
2	85,0	
		5,3
3	90,3	
		2,4
4	92,7	
		1,0
5	93,7	
		0,45
7	94,6	
		0,3
10	95,5	
		0,2
14	96,3	
		0,1
18	96,8	

b) Bei einem Ueberschusse an **Eisenchlorid**

Aequiv. Jodid	Ausgeschied. Jod in % der theoret. Menge	Zunahme für je 1 Aequival. Eisenchlorid
		63,9
1	63,9	
		25,8
1,5	76,8	
		15,4
2	84,5	
		6,7
3	91,2	
		2,5
4	93,7	
		1,2
5	94,9	
		0,8
7	96,5	
		0,5
10	98,2	
		0,3
14	99,5	
		0,1
18	100,0	